

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **55-159993**
(43)Date of publication of application : **12.12.1980**

(51)Int.Cl. **B41M 5/18**

(21)Application number : **54-067426** (71)Applicant : **SANYO KOKUSAKU
PULP CO LTD**

(22)Date of filing : **01.06.1979** (72)Inventor : **MINO HISASHI**

(54) BINDER FOR THERMOSENSITIZED RECORDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermosensitized recording material excellent in waterproof quality and fitted for facsimile, etc. by adding an isocyanate compound to the combination of polyvinyl alcohol, starch oxide and etherificated starch as a binder.

CONSTITUTION: To the leuco dye as a color former (A) and a phenolic compound as a color developer (B), polyvinyl alcohol (preferably of 300W2,500 in the polymerization degree and 80W100mol% in the saponification degree), starch oxide and/ or etherificated starch (a), as well as an isocyanate compound (containing two or more isocyanate radical in one molecule, such as triange isocyanate) (b), preferably of 10W150wt% are added as binders (C), thereby the aimed material being obtained. In addition, toluene is best fitted as a solvent to be used when the ingredient (b) is added, and it is preferable that the dissolution is performed by adding 50W 300wt% of the ingredient (b) to the solvent.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-159993

⑮ Int. Cl.³
B 41 M 5/18識別記号
1 1 1庁内整理番号
6906-2H

⑯ 公開 昭和55年(1980)12月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 7 頁)

⑰ 感熱記録用結着剤

東松山市大字東平1551

⑱ 出 願 人 山陽国策パルプ株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4
番5号

⑲ 特 願 昭54-67426

⑳ 出 願 昭54(1979)6月1日

㉑ 発 明 者 三野寿

㉒ 代 理 人 弁理士 野間忠夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録用結着剤

2. 特許請求の範囲

1. ロイコ染料と顔色剤としてのフェノール性化合物と、ポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん中の何れか単独若しくは任意の組合わせを主成分とする結着剤にイソシアナート系化合物が添加使用されていることを特徴とする感熱記録用結着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱的手袋によつて記録を行なう感熱記録用結着剤に関するものである。更に詳しくは該記録材料の耐水性を改良したものである。

近年、例えばファクシミリ、プリンター、レコーダーなどの各種情報機器において熱の手袋によつて記録を行なう方式が多く採用され、それに伴ない種々の感熱記録材料が提案されている。中でも支持体上に通常は無色であるロイコ染料とフェノール性化合物などの顔色剤とを互に成分とする系

系を用いて成る感熱記録材料が特に注目されている。

従来、クリスタルバイオレットウグクトンの環状発色性ロイコ染料とフェノール性化合物とが反応して発色することに関してはオー・フィッシャー、ユフ、ローマー (O. Fischer, P. Romer) 等によつてベリヒツ デル ドイツラント・ヘイフ シェン ゲゼルシャフト (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft) 42, 2934 (1909年) に記述されており、また之を隔いて熱的手袋によつて発色させることも、例えば特許第3,539,375号や特許第45-14039号において既に公知になつている。

一般に上記感熱記録材料には発色成分以外に結着剤が重要な役割を演ずるものである。通常、該感熱記録材料は発色剤であるロイコ染料と顔色剤との両成分を共に別々に結着剤である水溶性樹脂を含んでいる水溶液中で、例えばボールミル、ブンドグラインダーなどの様な各種分散機によつて分散させ微粒子化した後、水分散液を混合してか

(1)

(4)

ら支持体に塗布、乾燥して造られるので、之に用いられる粘着剤に対して要求される特性としては、

- (1) 分散性が容易であること、つまり発泡剤との相対作用が無く、脱色を起したり大量の泡を発生したりしないこと
 - (2) 分散性、固成分を混合する時に液層色を生じたり、凝集、沈降を起したりしないこと
 - (3) 形成反応が速いこと
 - (4) 均一色の膜になること
 - (5) 発色性に優れていること、被塗作用が無く、耐熱性が良好であること
 - (6) スタインキング、カス付着などが無く、サーマルヘッドとのマッチングの良いこと
- などが挙げられる

従来、粘着剤として、例えばポリビニルアルコール、でんぷんまたはその変性物及び誘導体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビヤゴム、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリ

(3)

色が生じないなどの種々の欠点を有している。中でもポリビニルアルコールや変性でんぷん、特に酸化でんぷん、エーテル化でんぷんなどは上記性能を大略満足し最も良好な粘着剤と思われるが、未だ耐水性の面で充分満足の出る粘着剤とは言えず、特に耐水性が悪くて多くの問題を起している。つまり耐水性が悪いと被塗物に塗布した後に水がこぼれたり濡れ乾きで触れた場合には被塗物のベタつきや剥がれが生じることがあり、また乾燥後の場合には被塗物の強度低下や場合によっては全く画像が判読不可能となることなどが起こり好ましくない。

従来、ポリビニルアルコールやでんぷんの耐水化剤としてはカルマリリン、グリコサザール、クロム明ばん、グルタミンアルデヒドなどが知られているが、耐水性が向上しにくく、発色性を悪くするとか、充分な耐水性を得るためには高温での乾燥が必要となるとか、種々の欠点を有している。特に感熱記録材料製造においては高温での乾燥環

(5)

特開昭55-159993(2)

アクリルアミド、ポリアクリル酸塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体、インブタレン/無水マレイン酸共重合体などの水溶性高分子化合物やスチレン/ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステルなどの高分子ラテックス、エマルジョンなどが提案され使用されているが、単独で上記性能を全て満足する粘着剤は示されていない。例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどは低粘度で高粘度であるため分散性の低減が著しく分散性や施工性が劣り、また施工後の発色性が劣っているなどの欠点を有しており、ポリビニルピロリドンその他の非可溶性樹脂は酸化点が200以下のものが多く、耐熱性が劣っており、サーマルヘッドでのスタインキングが生じ易く好ましくない。

またラテックス、エマルジョンの場合には分散性の分散性が悪く、結晶で内部する乳化剤などの影響で脱色を起し易い。その他アラビヤゴム、ゼラチン、カゼインなどもスタインキング、脱色

(6)

は発色を起すため避けるべきでない。

本発明者等は特に上記の点に留意し鋭意研究を重ねた結果、通常無色のロイコ染料とフェノール性化合物などの顔色剤と、ポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん等の何れか単独若しくは任意の組合わせを主成分とする粘着剤とを含む感熱記録材料にインシアナート系化合物を添加使用することにより前記性能を全て満足するのみならず、耐水性にも優れた感熱記録用粘着剤を得ることを見出した。

本発明において粘着剤の主成分であるポリビニルアルコールとしては一般に市販されている重合度300～2500、ケン化率80～100%のものを使用出来る。また酸化でんぷん、エーテル化でんぷんについてはロート紙用グレードとして一般に市販されているものを広範囲に使用出来る。インシアナート系化合物は分子中2位以上のインシアナート基を含むもの、何れでもよく、例えばトリレンジイソシアナート(TDI)、水酸化TDI、トリメタロールアミン(TMP)→TDIア

(6)

メイト、トリフェニルメチントリイソシアナート、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート) (MDI)、本発明のMDI、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、4-4'ジフェニルキシレンジイソシアナートなどの単量体及び重合体である。

硬化剤に対するイソシアナート系化合物の配合割合は1～200重量部、好ましくは10～150重量部が適切である。

茲でイソシアナート系化合物の添加方法について詳細に説明する。周知の如くイソシアナート系化合物は活性水素化合物との反応が顕著であり、水と混合した場合にイソシアナートが分解して脱炭酸ガスを発生し作業性を悪くするのみならず安定性及び耐水性についてもその効果が充分期待出来ず、水系塗料の耐水化剤としては殆んど考えられていなかったものである。

本発明は上記欠点を改良し、且つ感熱記録材料用塗料板に適した処方を提供するものである。つまり水と殆んど相互溶解性を有せず、且つロイ

93

コ染料を有していて且つロイコ染料、フェノール性化合物を殆んど溶解しないことが好ましい。つまり該溶剤はイソシアナート系化合物を水または、ポリビニルアルコール若しくは酸化でんぷん、エーテル化でんぷんを含む水溶液中に均一に分散させる作用と、イソシアナート基と水との反応を乳化作用によって少なくし、イソシアナート基を水から保護する作用を有していなければならぬから、そのために水との相互溶解性があることはならないのである。

またロイコ染料、フェノール性化合物の溶解剤であれば、それらの凝縮反応が過剰に発色の原因となり好ましくない。また感熱記録材料製造に当つては乾燥条件に制約があるため余りに高沸点の溶剤は使用できない。

以上の事から選ばれた溶剤は炭化水素の中で極めて低沸点の部、例えばヘキサン、トルエン、キシレン、ペンゼンなどが適している。コバトその他の部から選ばれるとトルエンが最適であると考えられる。

94

実施例55-159993(3)

コ染料、フェノール性化合物を溶解せず、既にイソシアナート系化合物と相互溶解性を有する溶剤に該イソシアナート系化合物を溶解し、しかる後、該溶剤を水またはポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷんなどの単量体若しくは低沸点の組合せしたものを含む水溶液中に均一に充分に分散させて成る分散液を前記に開示した分散液と混合し、最後に硬化剤を加混合する方法である。本方法によればイソシアナートの水との直接の反応は避け、後述の溶剤はポリビニルアルコールや酸化でんぷん、エーテル化でんぷんの水溶液とイソシアナートとの反応によってウレタン結合による凝縮反応が過剰に発色し耐水性の形成が可能となる。更にウレタン化反応は常温でも反応が進行するので高温での乾燥を必ずしも必要とせず、その点からも感熱記録材料製造に当つては有利である。

本発明において特に大きな特徴は前記「溶剤」の選択である。つまり該溶剤は水との相互溶解性に乏しいが、イソシアナート系化合物との相互溶

(8)

溶解にイソシアナート系化合物を溶解する場合に水中に均一に分散することの出来る低沸点まで希釈出来る。しかし耐水化効果及び分散効果の点から見るとイソシアナート系化合物は溶剤に対し10～400重量部、好ましくは50～500重量部を加えて溶解するのが好ましい。

イソシアナート系化合物を溶剤に溶解した後、水またはポリビニルアルコール若しくは酸化でんぷん、エーテル化でんぷんを含む水溶液中に分散させる場合は溶剤の量の保存をしながら均一に充分分散させるのがよい。

ロイコ染料及びフェノール性化合物は常法通り各々別個にポリビニルアルコール、酸化でんぷん、エーテル化でんぷんの一種以上を含む水溶液中で分散させ、しかる後に両者を混合し塗布液とするが、前記イソシアナート系分散液は該塗布液に併せて添加し攪拌混合するのが最も好ましい。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明に用いられるロイコ染料としては通常は無色であるか、或いは極めて淡色を有したC₁₂L₃, 3

94

ービス(アージメタルアミノフェニル)ー6ージ
メタルアミノフェニル)の如きトリフェニルメ
タン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オー
ラミン系、及びスピロピラン系などのイコ体で
あり、例えば3,3ービス(2ージメタルアミノフ
エニル)ー6ージメタルアミノフェニル(CVL)、
3,3ービス(2ージメタルアミノフェニル)フェ
リド(マカイトグリーン染料)、3ージメ
タルアミノー6ーメチルフルオラン、3ージメ
タルアミノー6ーメチル7ークロロフルオラン、
3ージメタルアミノー5ーメチル7ージベンジ
ルアミノフルオラン、3ージニタルアミノー7ー
クロロフルオラン、3ージニタルアミノー7ーメ
チルフルオラン、3ージニタルアミノー7ーメ
チルアミノフルオラン、3ージニタルアミノー7
ージベンジルアミノフルオラン、3ージニタルア
ミノー7ー(4ーメチルフェニル)フルオラン、
3ージニタルアミノー7ーパラクロルフェニル
フルオラン、3ージニタルアミノー7、8ーベンジ
フルオラン、3ージニタルアミノー6ーメチル

03

例えば

4, 4'ーイソプロピルジシチエニル(ビスフ
エニル)；4, 4'ーイソプロピルジシチエニル
(2ークロロフェニル)；4, 4'ーイソプロピ
ルジシチエニル(2ーメチルフェニル)；4, 4'ー
イソプロピルジシチエニル(2ーtertーブチルフェ
ニル)；4, 4'ーtertーブチルジシチエニル；
4ーtertーブチルフェニル；4ーtertーブチル
フェニル(2ーtertーブチルフェニル)；4ーヒド
ロキシフルオラン；2, 2'ージヒドロキシジ
フェニル；2ーナフトール；2'ーナフトール；
メチル4ーヒドロキシベンゾート；4ーヒド
ロキシフェニル；ノボラック型フェニル
樹脂；ハロゲン化ノボラック型フェニル樹
脂その他のフェニル重合体などが挙げられるが、
イコ染料同様、特に例示したものに限定される
ものではない。

03

特開55-15993(4)

7ークロロフルオラン、5ージニタルアミノー6
ーメチル7ーアエリノフルオラン、5ージニ
タルアミノー6ーメチル7ーアエリノフル
オラン、~~3ージニタルアミノー6ーメチル7
ーアエリノフルオラン~~、3ージニタル
アミノー5ーメチル7ージベンジルアミノフ
ルオラン、3ーメチル7ー5、6ーベンジフル
オラン、3ーメチル7ー6ーメチル7ーアエリノ
フルオラン、2ーアエリノー6ージニタルアミ
ノフルオラン、3ー(4ーメチルフェニル)クロ
ヘキシルアミノー6ーメチル7ーアエリノフル
オラン、ベンゾイルイコ染料、4ーフ
エニルフェニル染料、アエリノ染料、
ベンゾーフェニル染料、ベンゾーフェニル染料、
1, 3, 3'ートリメチル7ークロロ8'ーメ
チルフェニルベンゾスピロピランなどが挙げ
られる。

本発明に用いられるフェニル性化合物は常温
以上で好ましくは70℃以上で酸化または還元して
染色性染料と反応して染色されるもので、

04

更に本発明における染料組成には、上記イコ
染料、フェニル性化合物、染料増感剤イソシア
ナート系化合物以外に必要な応じて以下の如き種々
の物質を添加することが出来る。例えば、無色性、
白色性、スライディング性を更に改良するため
のタルク、クレイ、シリカ、酸化チタンなどの白
色顔料・無色性向上剤・スライディング剤；堅力増色
防止のための各種ワックスや高級脂肪酸エステル、
高級脂肪酸アミドなどの各種熱可塑性樹脂、更に
は分散剤、加工適性などの改良のための分散剤、
増感剤、増色剤などである。

本発明に用いられる支持体としては紙が一般的
であるが、プラスチックフィルムなどシート状の
ものも殆んど使用可能である。

以下に実施例を示し具体的に説明する。

実施例 1

▲散

ジメチルバイオレントラクトン	20 g
15 gがリビアルフェニル染料 (商品名、PVA-105、チタニウム)	40 g
水	40 g

04

D 液

ビスフェノール A	10 g
グルコ	20 g
15%ポリビニルアルコール水溶液	20 g
水	50 g

A、B 両液をそれぞれ別々にガラスビーズ 100g を加えてラボミキサーにて 2 時間分散後、A 液 10g、B 液 80g を採りよく混合後、更にコロネート（日本ポリウレタン社製、アロート I アダプト系インレフナート）をトルエンにて 2 倍に希釈したもの 20g を 15%ポリビニルアルコール水溶液 80g にラボミキサーにてよく混練しながら添加して得た分散液を加えて感熱塗工液とする。該塗工液を厚さ 50 μm の紙に乾燥後の塗布量が約 10 g/m^2 となる様にマイヤーバーにて塗布し、80℃の乾燥機にて 1 時間乾燥した後、自然色に近い白色の感熱記録紙を得た。該記録紙を 50℃で 1 日間放置後、温度 150℃、圧力 5 kg/cm^2 、加熱時間 1 時間という条件にてスタンブ式陽色転写で熱色させた後、マクベス反射率計（ND-99

99

10%ニール化でんぶん水溶液 120g にラボミキサーにてよく混練しながら添加して得た分散液を加えて感熱塗工液とする。該塗工液を例 1 と同様の条件で塗布乾燥して得た感熱記録紙を更に 50℃で 5 日間放置した。該記録紙は白色度は 75.5% と高く自然色に近く、例 1 と同一条件で発色させてもマクベス反射率計で 1.27 という高いものであった。また該記録紙上に水を付けて手でこすつても塗膜は剥がれなかった。

実施例 5

A 液

3-ジエチルアミノ-7-ヘキサノール アクリノフルオラン	20 g
10%ポリビニルアルコール水溶液 （商品名、PVA-117、チバ社製）	50 g
水	50 g

B 液

ビスフェノール A	10 g
グルコ	50 g
メタクリン酸アミド	6 g
10%ポリビニルアルコール水溶液	50 g
水	54 g

99

特開昭 55-159993(5)

514) で 1.25 という高感度で鮮明な青色の発色画像を得た。また該紙の濃度は 0.06 で自然に近いものであった。また該記録紙上に水を合んだ布でこすつても発色部の濃度低下も塗膜の剥がれも認められなかった。

実施例 2

A 液

ポリスチルバイオレントラクトン	20 g
10%ニール化でんぶん水溶液 （商品名、ニール-5010、松谷化学社製）	50 g
水	50 g

B 液

ビスフェノール A	10 g
炭酸カルシウム	20 g
10%ニール化でんぶん水溶液	50 g
水	40 g

A、B 両液をそれぞれ別々にガラスビーズ 100g を加えてラボミキサーにて 2 時間分散後、A 液 10g、B 液 80g を採り両液をよく混合後、更にコロネートをトルエンにて 2 倍に希釈したもの 40g を

99

A、B 両液をそれぞれ別々にガラスビーズ 100g を加えて、ラボミキサーにて 2 時間分散後、A 液 10g、B 液 80g を採り両液をよく混合後、15%ニール化でんぶん水溶液（商品名、アロート R 800、松谷化学社製）を 80g 加え、更にポリオネート MR（日本ポリウレタン社製、アロート系インレフナート）をトルエンにて 2 倍に希釈したもの 20g を水 50g にラボミキサーにてよく混練しながら添加して得た分散液を加えて感熱塗工液とする。該塗工液を例 1 と同一条件で同一紙に塗布乾燥し、スーパーカレンダにて該塗膜表面の平滑度を 200 μm 以上とし、（ベツタ平滑度、JIS-A 8119）更に 1 週間自然乾燥して感熱記録紙を得た。該記録紙は一枚紙に近い白色度を有しておりニール 7100（神電社製）で記録した後、濃度 1.0 以上の高感度でコントラストの最も黒色画像が得られ、またスタイフケン、ヘッドカス付着も殆んど認められなかった。また該記録紙上に水を付けても発色部の濃度低下は殆んどなく、水を合んだ布でこすつても塗膜は剥がれなかった。また該紙

99

の調製時にあって、発泡、増粘、発色などのトラブルは無く、施工性も良好な安定した結核であった。

反例例

実施例1, 2, 3 共何れもイソシアート系化合物の分散液を用いず、他は全く同一条件で炭素配線紙を造った後、何れも塩化銅、炭色濃度には差異は認められなかったものの耐水性については低減に劣るものであった。

特許出願人 山崎陽平バルブ株式会社
代理人 弁理士 野間忠夫
弁理士 野間忠之

特許第55-159993(6)

手 続 補 正 書

昭和54年8月8日

特許庁長官 川 原 龍 雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年 特 願 第 67426 号

2. 発明の名称

炭素配線用結核剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

名 称 (254) 山崎陽平バルブ株式会社

取締役社長 堀 田 俊 一 郎

4. 代理人 特100

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

水産ビル 254号室 電話 214-2861 番 (代)

氏 名 (6483) 弁理士 野間 忠 夫

住 所 同 所

氏 名 (7010) 弁理士 野間 忠 之

5. 自 発 訂 正



(1)

6. 補正の対象

I. 原書中の発明の名称の撰

II. 明細書中の発明の名称の撰、特許請求の範囲の撰及び発明の詳細な説明の撰

7. 補正の内容

I. 原書中の発明の名称

「炭素配線用結核剤」とあるを

「炭素配線材料」と補正致します。

II. 明細書中の下記の諸点を補正致します。

(1) 第1頁第3行目

「炭素配線用結核剤」とあるを

「炭素配線材料」と補正致します。

(2) 第1頁第4行～第10行目の特許請求の範囲を別紙の通り補正致します。

(3) 第1頁第12～13行目

「炭素配線用結核剤」とあるを

「炭素配線材料」と補正致します。

(4) 第5頁第6行目

「細く、特に耐水性が極めて高く問題点を」とあるを

「細く、問題点を」と補正致します。

(5) 第11頁第18行目

「パラタロール」とあるを

「オルトクロロ」と補正致します。

(6) 第14頁第2行目

「結核剤イソシア」とあるを

「結核剤、イソシア」と補正致します。

(7) 第17頁第12行目

「パラタロール」とあるを

「オルトクロロ」と補正致します。

8. 添付書類の目録

(1) 補正特許書 1 通

(2)

(3)

特許55-159993(7)

2. 特許請求の範囲

- 1 ロイコ染料とフェノール性化合物と、ポリビニルアルコール、硬化でんぷん、ユークル化でんぷん中の何れか単独若しくは任意の組合わせを主成分とする粘着剤とを含む感熱層に、さらにイソシアナート系化合物が添加使用されていることを特徴とする感熱記録材料。

(4)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.